



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년11월12일  
(11) 등록번호 10-2325589  
(24) 등록일자 2021년11월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 63/664 (2006.01) C09D 167/04 (2006.01)  
C09D 5/03 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C08G 63/664 (2013.01)  
C08G 63/08 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2019-0008770  
(22) 출원일자 2019년01월23일  
심사청구일자 2020년04월07일  
(65) 공개번호 10-2020-0091683  
(43) 공개일자 2020년07월31일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020190001621 A\*  
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자  
한국생산기술연구원  
충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89  
(72) 발명자  
김백진  
충청남도 천안시 서북구 불당17길 14, 105동 150  
2호  
임한휘  
서울특별시 강동구 진랑도로 203-16, 301호  
한세미  
충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89  
(74) 대리인  
이수열

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 윤종화

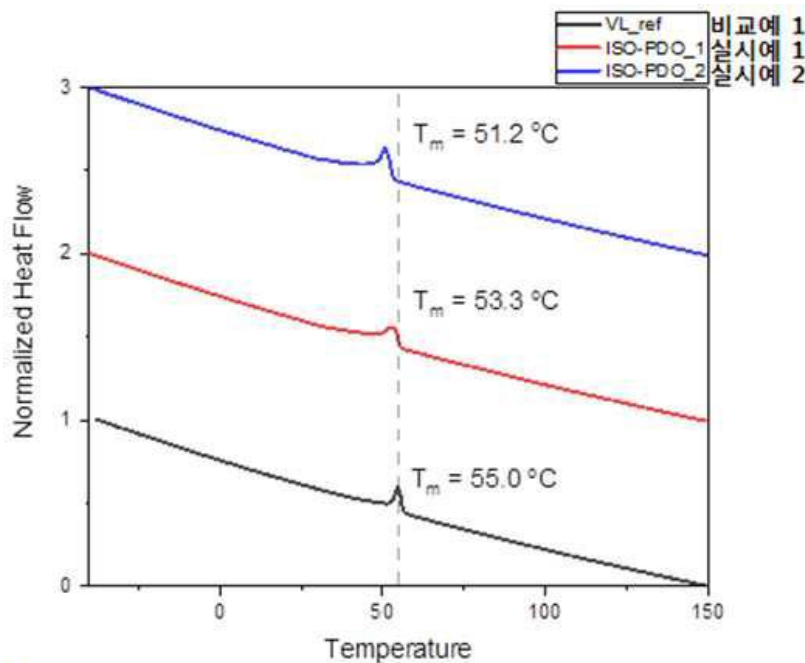
(54) 발명의 명칭 락톤을 이용한 디올계 폴리에스터 및 그의 제조방법

(57) 요약

락톤을 이용한 디올계 폴리에스터 및 그의 제조방법을 개시한다. 상기 디올계 폴리에스터는 구조식 1로 표시되며, 상기 디올계 폴리에스터는 바이오매스에서 유래 가능한 발리로 락톤계 화합물을 활용하여 내후성과 내오염성이 우수한 효과가 있다. 또한 본 발명의 디올계 폴리에스터는 분체도료화에 적용하여 액체도료에 비해 작

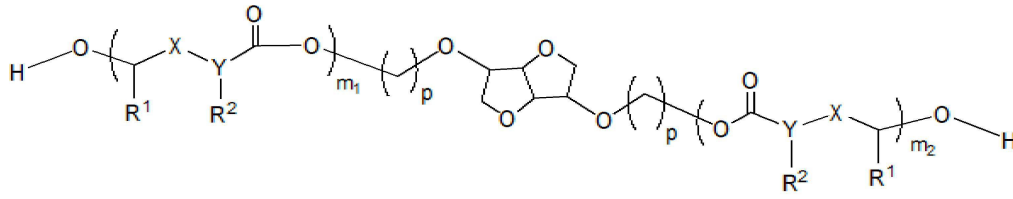
(뒷면에 계속)

대표도 - 도3



업성, 내칩성(chipping)이 좋고, 가격 및 보관비용을 절감할 수 있어 가전제품, 배관, 자동차 코팅제 등에 사용할 수 있다.

[구조식 1]



(52) CPC특허분류  
*C09D 167/04* (2013.01)  
*C09D 5/03* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌  
 JP2017019732 A  
 KR1020150124281 A  
 KR101826754 B1  
 US20030212244 A1  
 KR1020180089364  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

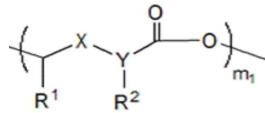
공지예외적용 : 있음

**명세서**

**청구범위**

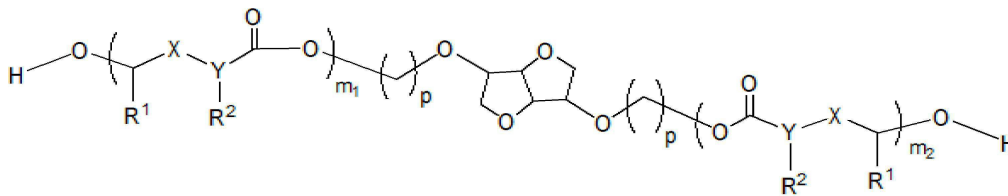
**청구항 1**

본체 도료에 사용하기 위한 것이고, 구조식 1로 표시되고,



아래 구조식 1에서 는 델타-발리로락톤( $\delta$ -Valerolactone)으로부터 유래된 것인, 디올계 폴리에스터:

[구조식 1]



상기 구조식 1에서,

X는 에틸렌기이고,

Y는 탄소원자이고,

R<sup>1</sup>은 각각 수소원자이고,

R<sup>2</sup>는 각각 수소원자이고,

p는 각각 3이고,

m<sub>1</sub> 및 m<sub>2</sub>는 각각 반복단위의 반복수이고,

상기 디올계 폴리에스터의 중량평균분자량은 3,000 내지 1,000,000이다.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 디올계 폴리에스터의 수평균분자량이 1,500 내지 200,000인 것을 특징으로 하는 디올계 폴리에스터.


**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

제1항에 있어서,

상기 델타-발리로락톤이 바이오매스에서 유래되고,

상기 델타-발리로락톤의 구조식이  인 것을 특징으로 하는 디올계 폴리에스터.

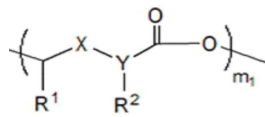
**청구항 7**

제1항의 디올계 폴리에스터를 포함하는 분체도료.

**청구항 8**

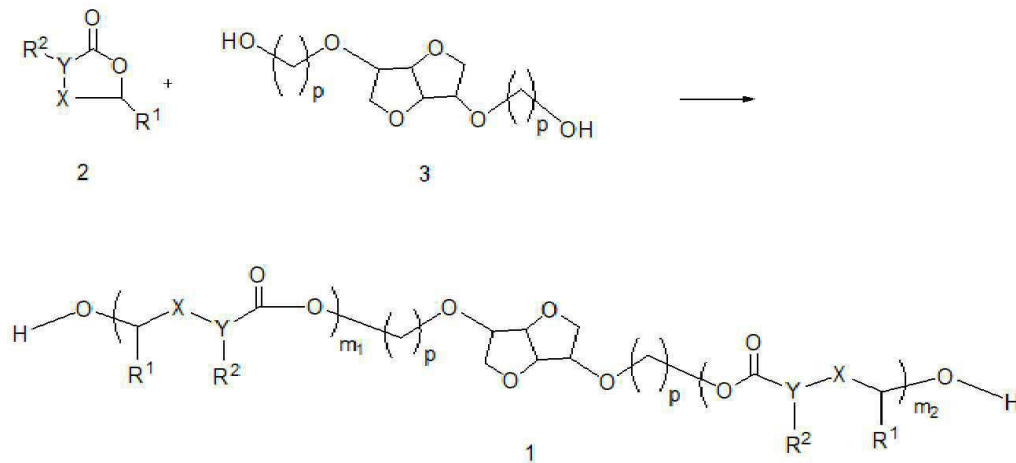
아래 반응식 1에서 구조식 2로 표시되는 락톤과 구조식 3으로 표시되는 디올을 반응시켜 구조식 1로 표시되는 디올계 폴리에스터를 제조하는 단계를 포함하고,

상기 디올계 폴리에스터는 분체 도료에 사용하기 위한 것이고,



아래 구조식 1에서 는 델타-발리로락톤( $\delta$ -Valerolactone)으로부터 유래된 것인, 디올계 폴리에스터의 제조방법:

[반응식 1]



반응식 1에서,

X는 각각 에틸렌기이고,

Y는 탄소원자이고,

R<sup>1</sup>은 각각 수소원자이고,

R<sup>2</sup>는 각각 수소원자이고,

p는 각각 3이고,

m<sub>1</sub> 및 m<sub>2</sub>는 각각 반복단위의 반복수이고,

상기 디올계 폴리에스터의 중량평균분자량은 3,000 내지 1,000,000이다.

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

제8항에 있어서,

상기 디올계 폴리에스터의 평균분자량이 1,500 내지 200,000인 것을 특징으로 하는 디올계 폴리에스터의 제조 방법.

**청구항 12**

제8항에 있어서,

상기 락톤이 바이오매스에서 유래된 것을 특징으로 하는 디올계 폴리에스터의 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 락톤을 이용한 디올계 폴리에스터 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 바이오매스 유래 가능한 발리락톤(valerolactone)을 촉매를 사용하여 개환한 뒤, 아이소소바이드 유도체를 반응시켜 제조한 디올계 폴리에스터 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 각종 산업 및 가정에서 심미적 효과와 제품의 마감을 향상시키기 위해 폭 넓게 사용되고 있는 도료는 액상으로 각종 용제 및 희석제를 포함하고 있다. 그러나 최근 국내외적으로 상기 용제 및 희석제에 의해 발생하는 환경오염에 대한 관심이 증가하고 있으며, 유독성을 가진 휘발성 유기화합물에 대한 규제가 범규화되어 친환경 제품에 대한 요구가 증가하고 있다.

[0003] 분체도료는 일반도료에서 사용되는 유기용제, 반응성 단량체 및 물 등의 용매를 함유하지 않으며 필요에 따라 적절한 안료, 경화제 등을 배합하여 균일하게 용융 및 혼합시킨 분사체를 냉각한 다음 일정한 범위의 입도로 분쇄시켜 규정된 범위의 입도만으로 구성된 분말상의 도료를 의미한다.

[0004] 유기용제를 전혀 사용하지 않는 친환경 도료인 분체도료는 건축, 가전 및 자동차 산업 등 다양한 산업 등에 많이 사용되고 있다. 특히 해외시장을 중심으로 바이오 수지를 사용한 분체도료 수요가 증가하고 있으나, 국내는 기술 개발이 초기단계이며 사용되는 바이오 수지는 전량 수입에 의존하고 있다.

[0005] DSM과 Roquette사는 공동연구체제를 구축하고 전분으로부터 출발하여 소비톨을 거쳐 아이소소바이드로 가는 공정과 글루코스를 거쳐 숙신산과 부탄다이올로 가는 제조 공정을 확보하여 Polybutylene succinate(PBS)와 Polyisobutylene succinate(PIS) 생산기술을 확보하였다고 보고하였으며 (Biovision, Lyon, 8 March 2009, DSM) 특히, PIS는 분체도료에 적용 가능성이 높다고 보고하였다.

[0006] 원료 개발 및 응용 연구가 선진국 중심으로 이루어지고 있으므로 국내도 시급히 기술 개발 및 조기 사업화를 통해 기술 의존도를 줄여야 한다.

**발명의 내용**

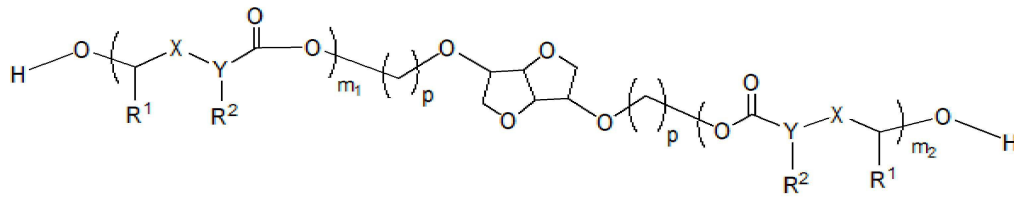
**해결하려는 과제**

[0007] 본 발명의 목적은 원료개발이 미흡한 국내 상황을 고려하여 바이오매스에서 유래 가능한 발리로 락톤(valerolactone)계 화합물과 아이소소바이드 유도체를 반응시켜 내후성과 내오염성이 우수한 디올계 폴리에스터를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0008] 본 발명의 일 측면에 따르면, 구조식 1로 표시되는 디올계 폴리에스터가 제공된다.

[0009] [구조식 1]

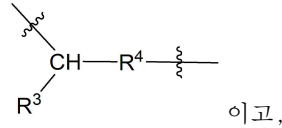


[0010]

[0011] 상기 구조식 1에서,

[0012]

X는 각각 독립적으로 원자가 결합, C1 내지 C5의 알킬렌기 또는



이고,

[0013]

R<sup>3</sup>은 C1 내지 C5의 알킬기이고,

[0014]

R<sup>4</sup>는 원자가 결합 또는 C1 내지 C5의 알킬렌기이고,

[0015]

Y는 탄소원자 또는 C2 내지 C5의 알케닐렌기이고,

[0016]

R<sup>1</sup>은 각각 독립적으로 수소원자 또는 C1 내지 C9의 알킬기이고,

[0017]

R<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 수소원자 또는 C1 내지 C9의 알킬기이고,

[0018]

p는 각각 독립적으로 1 내지 6의 정수 중 어느 하나이고,

[0019]

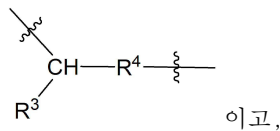
m<sub>1</sub> 및 m<sub>2</sub>는 각각 반복단위의 반복수이고,

[0020]

상기 디올계 폴리에스터의 중량평균분자량은 3,000 내지 1,000,000이다.

[0021]

또한 다른 하나의 실시예에 따르면, X는 각각 독립적으로 원자가 결합, C1 내지 C3의 알킬렌기 또는



이고,

[0022]

R<sup>3</sup>은 C1 내지 C3의 알킬기이고,

[0023]

R<sup>4</sup>는 원자가 결합 또는 C1 내지 C3의 알킬렌기이고,

[0024]

Y는 탄소원자 또는 C2 내지 C4의 알케닐렌기이고,

[0025]

R<sup>1</sup>은 각각 독립적으로 수소원자 또는 C1 내지 C3의 알킬기이고,

[0026]

R<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 수소원자 또는 C1 내지 C3의 알킬기이고,

[0027]

p는 각각 독립적으로 2 내지 4의 정수 중 어느 하나일 수 있다.

[0028]

또한 다른 하나의 실시예에 따르면, X는 각각 독립적으로 원자가 결합, 메틸렌기 또는 에틸렌기이고,

[0029]

Y는 탄소원자이고,

[0030]

R<sup>1</sup>은 각각 독립적으로 수소원자 또는 메틸기이고,

[0031]

R<sup>2</sup>는 각각 수소원자이고,

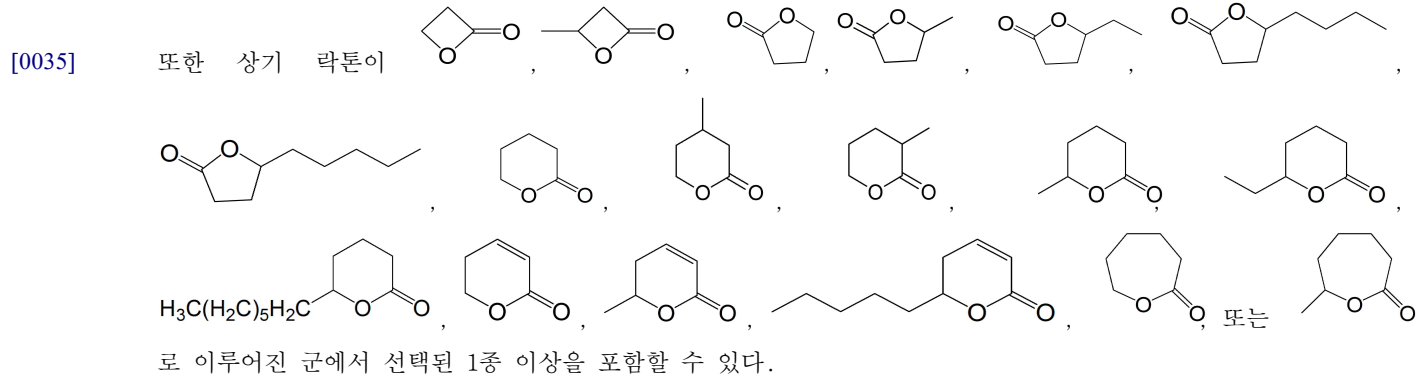
[0032]

p는 각각 3일 수 있다.

[0033]

또한 상기 디올계 폴리에스터의 수평균분자량이 1,500 내지 200,000일 수 있다.

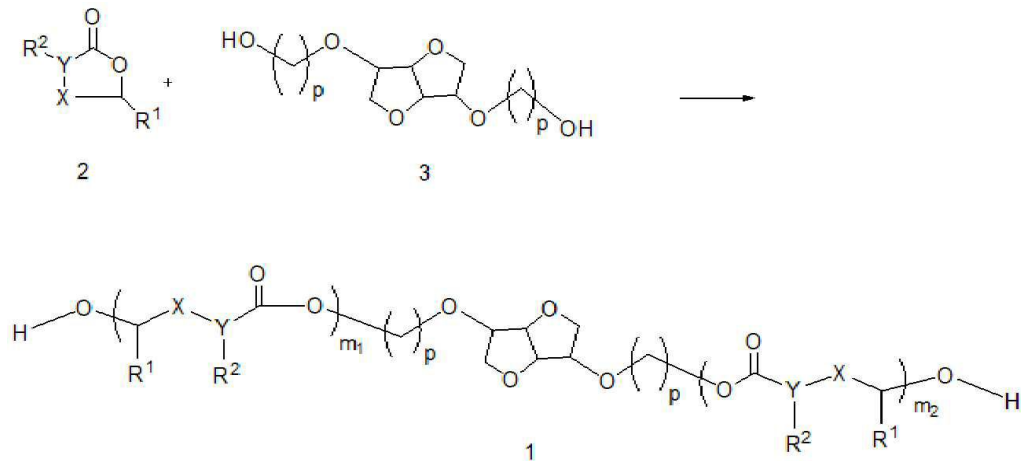
[0034] 또한 상기 디올계 폴리에스터가 바이오매스에서 유래된 락톤으로부터 제조될 수 있다.



[0036] 본 발명의 다른 일 측면에 따르면, 상기 디올계 폴리에스터를 포함하는 분체도료가 제공된다.

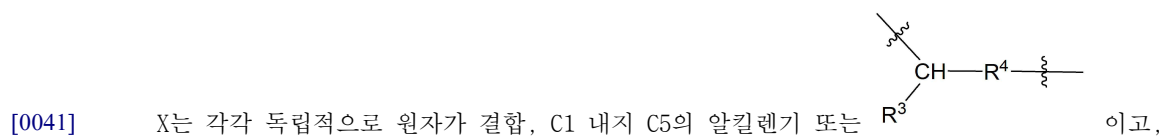
[0037] 본 발명의 다른 일 측면에 따르면, 아래 반응식 1에서 구조식 2로 표시되는 락톤과 구조식 3으로 표시되는 디올을 반응시켜 구조식 1로 표시되는 디올계 폴리에스터를 제조하는 단계를 포함하는 디올계 폴리에스터의 제조방법이 제공된다.

[0038] [반응식 1]



[0039]

[0040] 반응식 1에서,



[0042] R<sup>3</sup>은 C1 내지 C5의 알킬기이고,

[0043] R<sup>4</sup>는 원자가 결합 또는 C1 내지 C5의 알킬렌기이고,

[0044] Y는 탄소원자 또는 C2 내지 C5의 알케닐렌기이고,

[0045] R<sup>1</sup>은 각각 독립적으로 수소원자 또는 C1 내지 C9의 알킬기이고,

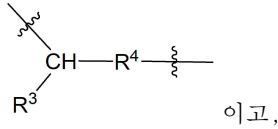
[0046] R<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 수소원자 또는 C1 내지 C9의 알킬기이고,

[0047] p는 각각 독립적으로 1 내지 6의 정수 중 어느 하나이고,

[0048] m<sub>1</sub> 및 m<sub>2</sub>는 각각 반복단위의 반복수이고,

[0049] 상기 디올계 폴리에스터의 중량평균분자량은 3,000 내지 1,000,000이다.

[0050] 또한 다른 하나의 실시예에 따르면, X는 각각 독립적으로 원자가 결합, C1 내지 C3의 알킬렌기 또는



[0051] R<sup>3</sup>은 C1 내지 C3의 알킬기이고,

[0052] R<sup>4</sup>는 원자가 결합 또는 C1 내지 C3의 알킬렌기이고,

[0053] Y는 탄소원자 또는 C2 내지 C4의 알케닐렌기이고,

[0054] R<sup>1</sup>은 각각 독립적으로 수소원자 또는 C1 내지 C3의 알킬기이고,

[0055] R<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 수소원자 또는 C1 내지 C3의 알킬기이고,

[0056] p는 각각 독립적으로 2 내지 4의 정수 중 어느 하나일 수 있다.

[0057] 또한 다른 하나의 실시예에 따르면, X는 각각 독립적으로 원자가 결합, 메틸렌기 또는 에틸렌기이고,

[0058] Y는 탄소원자이고,

[0059] R<sup>1</sup>은 각각 독립적으로 수소원자 또는 메틸기이고,

[0060] R<sup>2</sup>는 각각 수소원자이고,

[0061] p는 각각 3일 수 있다.

[0062] 또한 상기 디올계 폴리에스터의 수평균분자량이 1,500 내지 200,000일 수 있다.

[0063] 또한 상기 락톤이 바이오매스에서 유래될 수 있다.

**발명의 효과**

[0064] 본 발명은 바이오매스에서 유래 가능한 발리로 락톤계 화합물을 활용하여 내후성과 내오염성이 우수한 디올계 폴리에스터를 제공할 수 있다.

[0065] 또한 본 발명의 디올계 폴리에스터는 분체도료화에 적용하여 액체도료에 비해 작업성, 내칩성(chipping)이 좋고, 가격 및 보관비용을 절감할 수 있어 가전제품, 배관, 자동차 코팅제 등에 사용할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0066] 도 1a는 제조예 1의 첫번째 반응생성물인 아이소소바이드 다이알릴 에테르(Isosorbide diallyl ether)의 NMR 결과이다.

도 1b는 제조예 1의 프로판디올 아이소소바이드(Propandiol isosorbide)의 NMR 결과이다.

도 2a는 제조예 2의 첫번째 반응생성물인 2-(3-브로모프로폭시)테트라하이드로-2H-피란(2-(3-bromopropoxy)tetrahydro-2H-pyran)의 NMR 결과이다.

도 2b는 제조예 2의 두번째 반응생성물인 테트라하이드로피라닐 프로필 이소소바이드의 NMR 결과이다.

도 3은 실시예 1, 2 및 비교예 1에 따라 제조된 디올계 폴리에스터의 열적 거동을 나타낸 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0067] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하도록 한다.

[0068] 그러나, 이하의 설명은 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.



[0069] 본원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0070] 본 명세서에서 "알킬(alkyl)기"란 별도의 정의가 없는 한, 지방족 탄화수소기를 의미한다.

[0071] 알킬기는 어떠한 이중결합이나 삼중결합을 포함하고 있지 않은 "포화 알킬(saturated alkyl)기" 일 수 있다.

[0072] 알킬기는 적어도 하나의 이중결합 또는 삼중결합을 포함하고 있는 "불포화 알킬(unsaturated alkyl)기"일 수도 있다.

[0073] 포화이든 불포화이든 간에 알킬기는 분지형, 직쇄형 또는 환형일 수 있다.

[0074] 알킬기는 C1 내지 C30 알킬기일 수 있다. 보다 구체적으로 C1 내지 C20 알킬기, C1 내지 C10 알킬기 또는 C1 내지 C6 알킬기일 수도 있다.

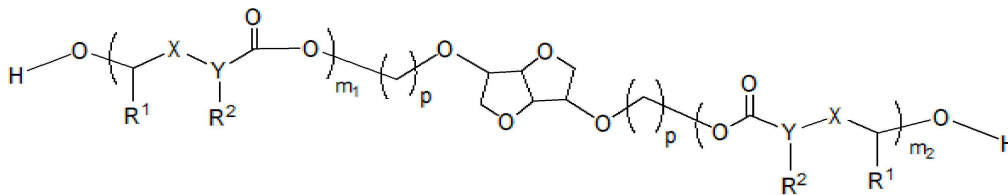
[0075] 예를 들어, C1 내지 C4 알킬기는 알킬쇄에 1 내지 4 개의 탄소원자, 즉, 알킬쇄는 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, sec-부틸 및 t-부틸로 이루어진 군에서 선택됨을 나타낸다.

[0076] 구체적인 예를 들어 상기 알킬기는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 의미한다.

[0078] 이하, 본 발명의 디올계 폴리에스터에 대해 설명하도록 한다.

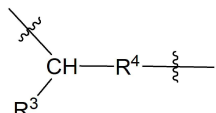
[0079] 본 발명은 구조식 1로 표시되는 디올계 폴리에스터를 제공한다.

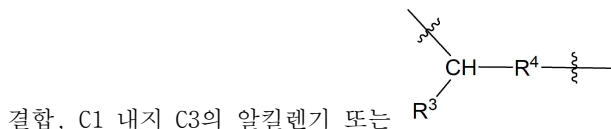
[0080] [구조식 1]




[0081]

[0082] 상기 구조식 1에서,

[0083] X는 각각 독립적으로 원자가 결합, C1 내지 C5의 알킬렌기 또는 , 바람직하게는 원자가



결합, C1 내지 C3의 알킬렌기 또는 , 보다 바람직하게는 원자가 결합, 메틸렌기 또는 에틸렌기이고,

[0084] R<sup>3</sup>은 C1 내지 C5의 알킬기, 바람직하게는 C1 내지 C3의 알킬기이고,

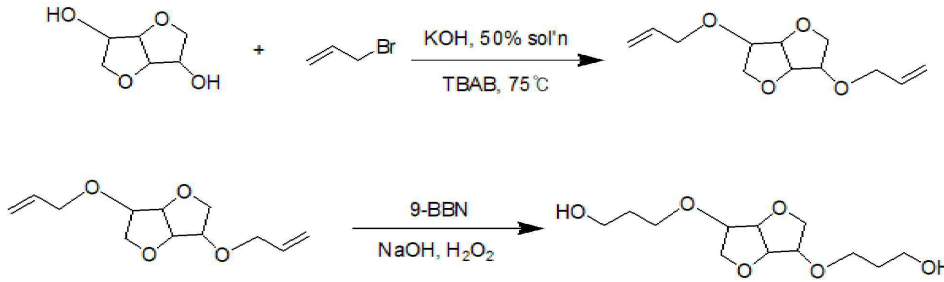
[0085] R<sup>4</sup>는 원자가 결합 또는 C1 내지 C5의 알킬렌기, 바람직하게는 원자가 결합 또는 C1 내지 C3의 알킬렌기이고,

[0086] R<sup>1</sup>은 각각 독립적으로 수소원자 또는 C1 내지 C9의 알킬기, 바람직하게는 수소원자 또는 C1 내지 C3의 알킬기, 보다 바람직하게는 수소원자 또는 메틸기이고,

[0087] R<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 수소원자 또는 C1 내지 C9의 알킬기이고, 바람직하게는 수소원자 또는 C1 내지 C3의 알킬기, 보다 바람직하게는 수소원자이고,



[0107] [Scheme 1]



[0108]

[0110]

상기 Scheme 1을 참고하여, 프로판디올 아이소소바이드(Propandiol isosorbide)의 제조방법에 대해 설명하기로 한다.

[0111]

50mL 둥근 바닥 플라스크에 아이소소바이드(isosorbide) 1.46g(10mmol)과 50% 수산화칼륨(KOH) 3.366g(60mmol) 수용액을 함께 15분간 교반하였다. 그리고 테트라부틸암모늄 브로마이드(Tetrabutylammonium bromide, TBAB) 0.032g(0.06mmol)과 알릴 브로마이드(allyl bromide) 7.26g(60mmol)을 적가 후 75°C에서 3시간 동안 교반하여 반응하였다. 이후 진공 상태에서 반응되지 않은 알릴 브로마이드를 제거하였다. 상온에서 반응물을 식히고, 메틸렌 클로라이드(methylene chloride) 200ml를 사용하여 여과하였다. 증류수(200ml)를 이용하여 2~3회 추출한 후 포화된 염화나트륨 수용액을 이용하여 2~3회 세척하여 유기층을 모은다. 다음으로 마그네슘설페이트(magnesium sulfate) 10g으로 유기층의 물을 제거한다. 농축 후에 컬럼 크로마토그래피법을 사용하여(Hex:EA=4:1) 분리하여 78%의 아이소소바이드 다이알릴 에테르(isosorbide diallyl ether)을 얻었다. 상기 아이소소바이드 다이알릴 에테르의 NMR 결과를 도 1에 나타내었다.

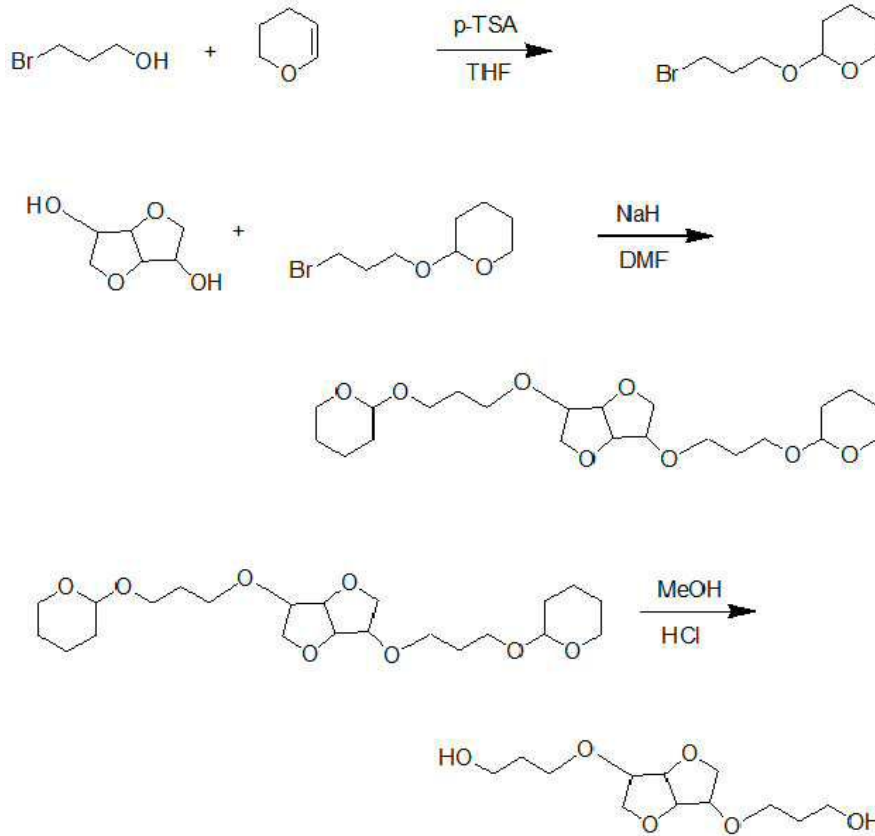
[0112]

아르곤(Ar)을 채운 50mL 건조된 둥근 바닥 플라스크에 상기 아이소소바이드 다이알릴 에테르 0.226g(1mmol)을 넣고 0°C에서 온도 평형을 이루었다. 이후 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF)에 녹아있는 0.5M 9-보라바이시클로[3.3.1]노난(9-borabicyclo[3.3.1]nonane, 9-BBN) 4.4ml(4.4mmol)를 0°C에서 아주 천천히 적가 후 상온에서 2시간 동안 교반하였다. 이후 0°C에서 3M 수산화나트륨(NaOH) 0.74ml(2.2mmol)와 30% 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 0.23ml(2.2mmol)를 차례대로 천천히 적가하였다. 상온에서 2~3시간동안 교반하고 농축기로 THF만 제거한 뒤, 다량의 메탄올(MeOH)을 투입하여 추가 생성물을 최대한 석출시킨 후 셀라이트(celite)를 이용하여 필터하였다. 물까지 농축시킨 이후 클로로포름(CHCl<sub>3</sub>)을 투입하고, 무수 황산마그네슘(MgSO<sub>4</sub>)으로 물을 제거한 뒤, 셀라이트로 필터하고 한번 더 농축하였다. 컬럼 크로마토그래피(column chromatography)법을 사용하여(Methanol:Ethyl acetate = 1:10) 분리하여 프로판디올 아이소소바이드를 제조하였다. 상기 프로판디올 아이소소바이드의 NMR 결과를 도 2에 나타내었다.

[0114]

제조예 2: 프로판디올 아이소소바이드(Propandiol isosorbide)의 제조

[0115] [Scheme 2]



[0116]

[0118] 상기 Scheme 2를 참고하여, 프로판디올 아이소소바이드(Propandiol isosorbide)의 제조방법에 대해 설명하기로 한다.

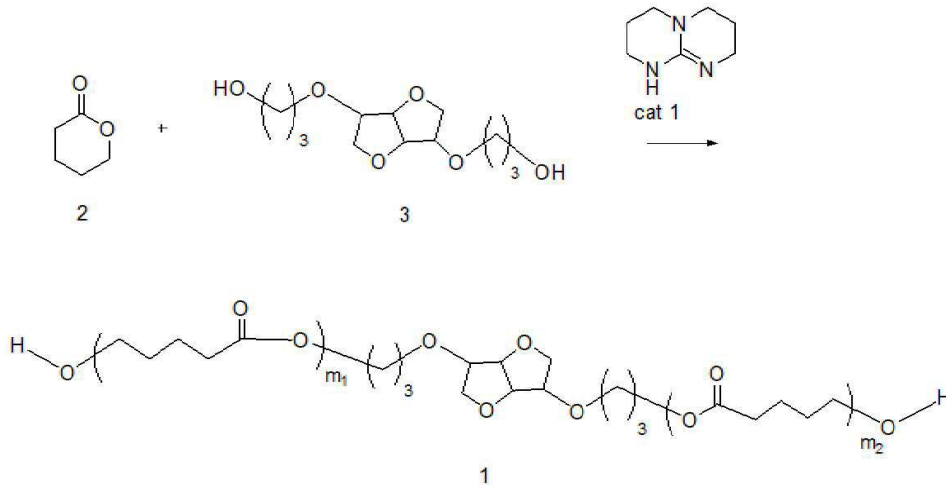
[0119] 용매인 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF)에 3-브로모-1-프로판올(3-bromo-1-propanol) 5.56g(40mmol)과 3,4-다이하이드로-2H-피란(3,4-Dihydro-2H-pyran, DHP) 3.95g(47mmol)을 넣고 0℃에서 온도 평형을 이루었다. 이후 p-톨루엔설폰산(p-toluenesulfonic acid, p-TSA) 0.12g(0.68mmol)을 촉매로 첨가한 후 추가로 30분 동안 교반하였다. 이후 상온으로 온도를 올리고 12시간 동안 교반하였다. 반응이 완료된 후 소금물로 씻은 후 탄산수소 나트륨과 물을 이용하여 잔여물을 추가로 제거하였다. 이후 황산 나트륨으로 물을 제거한 후 컬럼 크로마토그래피법으로 (Ethyl acetate:n-hexane = 1:3) 분리하여 2-(3-브로모프로폭시)테트라하이드로-2H-피란(2-(3-bromopropoxy)tetrahydro-2H-pyran)을 수득하였다.

[0120] 아이소소바이드 2.63g(18mmol)을 디메틸포름아미드(N,N-Dimethylformamide, DMF) 60ml에 녹인 후 질소를 불어 넣었다. 그리고 오일에 들어 있는 수소화 나트륨 0.91g(38mmol)을 적가한 후 50℃에서 2시간 교반하였다. 상기 2-(3-브로모프로폭시)테트라하이드로-2H-피란이 녹아있는 DMF 30ml을 천천히 적가 후 24시간 상온에서 교반하였다. 이후 용매를 제거한 후 물과 CHCl<sub>3</sub>으로 잔여물을 씻어낸 후 황산 나트륨으로 물을 제거하였다. 마지막으로 컬럼 크로마토그래피법으로 (Petroleum ether:n-hexane = 1:1) 분리하여 테트라하이드로피라닐 프로필 이소소바이드를 합성하였다.

[0121] 마지막으로 상기 테트라하이드로피라닐 프로필 이소소바이드 5.17g(12 mmol)을 메탄올 50ml에 녹이고, 37% 염산(HCl) 0.4mL를 메탄올 5mL에 넣은 용액을 첨가하여 6시간 반응시켰다. 이후 용매를 진공에서 제거한 후 탄산 칼륨으로 중화시켰다. 물과 CHCl<sub>3</sub>으로 잔여물을 씻어낸 후 황산 나트륨으로 물을 제거하였다. 마지막으로 컬럼 크로마토그래피법으로 (Ethyl acetate:Methanol = 10:1) 분리하여 프로판디올 아이소소바이드를 합성하였다.

[0123] 실시예 1: 프로판디올 아이소소바이드를 사용한 디올계 폴리에스터(ISO-PDO\_1)의 제조

[0124] [Scheme 3]



[0125]

[0127] 상기 Scheme 3을 참고하여 다음계 폴리에스터의 제조방법에 대해 설명하기로 한다.

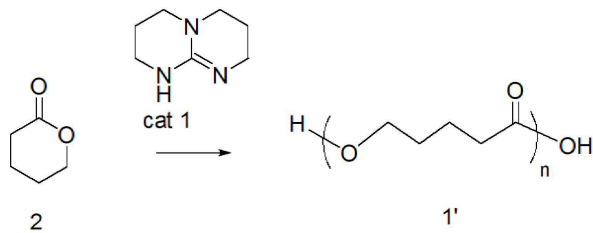
[0128] 2구 250ml 둥근 플라스크에 델타-발리락톤( $\delta$ -Valerolactone)(2) 2.32g(25mmol)과 제조예 1에 따라 제조된 프로판디올 아이소소바이드(Propandiol isosorbide)(3) 52.4mg(0.2mmol)을  $\text{CHCl}_3$  용매 1ml에 녹인 용액을 넣고 질소( $\text{N}_2$ ) 풍선을 연결하고 10분 간 교반하면서 델타-발리락톤 물질의 개환 반응을 진행하였다. 이후  $\text{CHCl}_3$  1ml에 녹인 TBD 촉매(cat 1) 26.6mg(0.1875mmol)을 넣고 질소 풍선을 뺐다. 순차적으로 진공을 잡으며  $\text{CHCl}_3$  용매를 제거하며 중합을 촉진시켰다. 이후 중합이 진행됨에 따라 점성이 증가하고 교반 속도를 점점 줄여가며 고체가 될 때까지 교반을 진행하였다. 최종적으로 교반이 멈추게 될 때 반응을 종료하는 것으로 다음계 폴리에스터(1)(ISO-PDO\_1)을 제조하였다. 다음계 폴리에스터(1)(ISO-PDO\_1)의 수평균분자량은 17.7k이고, 분자량분포는 1.51이었다.

[0130] 실시예 2: 프로판디올 아이소소바이드를 사용한 다음계 폴리에스터(ISO-PDO\_2)의 제조

[0131] 실시예 1에서 프로판디올 아이소소바이드 52.4mg(0.2mmol)을 사용하는 대신에 104.8mg(0.4mmol) 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 다음계 폴리에스터(1)(ISO-PDO\_2)을 제조하였다. 다음계 폴리에스터(1)(ISO-PDO\_2)의 수평균분자량은 12.2k이고, 분자량분포는 1.49이었다.

[0133] 비교예 1: 프로판디올 아이소소바이드를 사용하지 않은 다음계 폴리에스터의 제조

[0134] [Scheme 4]



[0135]

[0137] 상기 Scheme 4를 참고하여 프로판디올 아이소소바이드를 사용하지 않은 다음계 폴리에스터(1')의 제조방법에 대해 설명하기로 한다. 상기 Scheme 4에서 n은 반복단위의 반복수이다.

[0138] 2구 250ml 둥근 플라스크에 델타-발리락톤( $\delta$ -Valerolactone)(2) 2.32g (25mmol)과  $\text{CHCl}_3$  1ml에 녹인 TBD 촉매(cat 1) 26.6mg(0.1875mmol)을 넣고, 순차적으로 진공을 잡으며  $\text{CHCl}_3$  용매를 제거하며 다음계 폴리에스터(1')(VL\_ref)를 제조하였다. 다음계 폴리에스터(1')(VL\_ref)의 수평균분자량은 28.1k이고, 분자량분포는 1.62이었다.

[0140] [시험예]

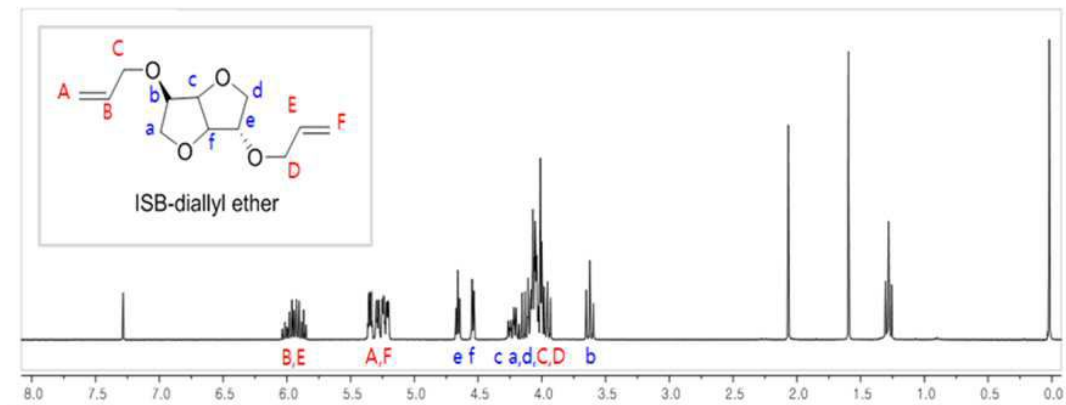
[0141] 시험예 1: 열적특성 분석

[0142] 도 3은 실시예 1, 2 및 비교예 1에 따라 제조된 디올계 폴리에스터의 열적 거동을 나타낸 그래프이다. 도 3을 참조하면, 프로판디올 이소소바이드의 함량에 따라 열적 특성이 변하는 것을 통해 중합도의 차이를 확인할 수 있으며 프로판디올 아이소소바이드의 함량 증가에 따라  $T_m$ 이 감소하여 보다 낮은 온도에서도 액화 후 응용할 수 있는 가능성이 높아진다는 것을 확인할 수 있었다.

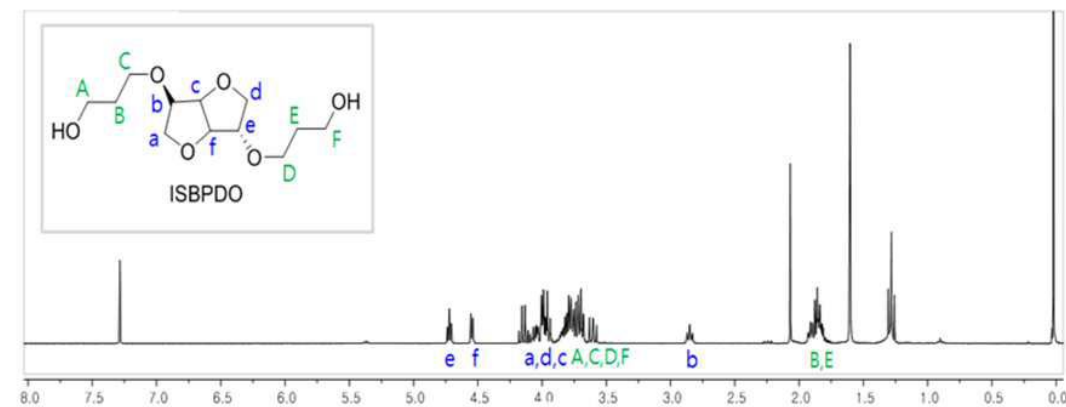
[0144] 이상에서 본 발명의 바람직한 구현예들에 대하여 설명하였으나, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서, 구성 요소의 부가, 변경, 삭제 또는 추가 등에 의해 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있을 것이며, 이 또한 본 발명의 권리범위 내에 포함된다고 할 것이다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

**도면**

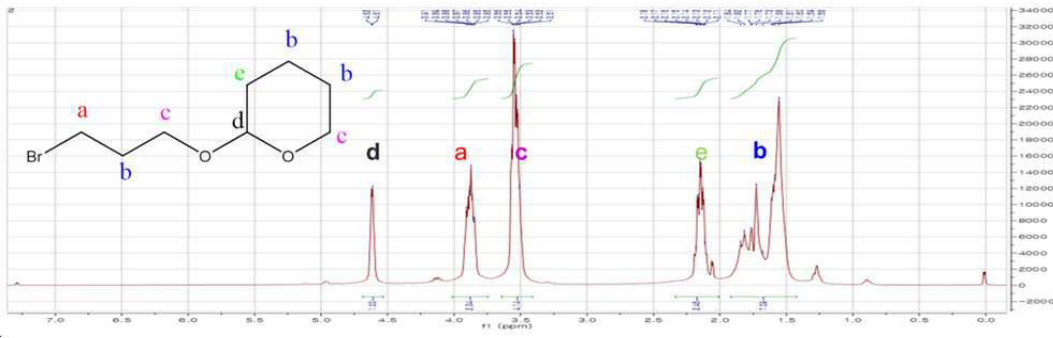
**도면1a**



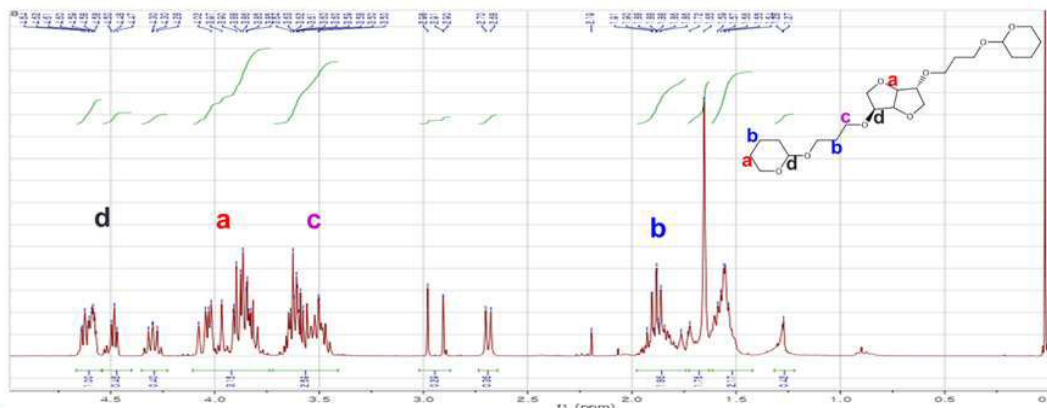
**도면1b**



도면2a



도면2b



도면3

